

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-159370

⑤ Int.Cl.⁴C 07 D 213/82
A 01 N 43/40

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6971-4C
Q-7215-4H

④ 公開 昭和63年(1988)7月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

⑯ 特 願 昭61-307503

⑰ 出 願 昭61(1986)12月23日

⑱ 発 明 者 八 木 原 照 兵庫県姫路市の形町の形1177番地の5
 ⑱ 発 明 者 後 藤 幸 久 兵庫県姫路市網干区興浜1903の3番地
 ⑱ 発 明 者 正 本 和 久 兵庫県姫路市余部区上余部500番地
 ⑱ 発 明 者 森 島 靖 雄 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘3丁目6番11号
 ⑱ 発 明 者 長 部 広 和 兵庫県姫路市網干区新在家940番地
 ⑰ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地

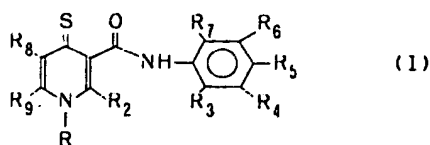
明 細 書

1. 発明の名称

1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物及び植物成長抑制剤

2. 特許請求の範囲

(1)一般式(I)



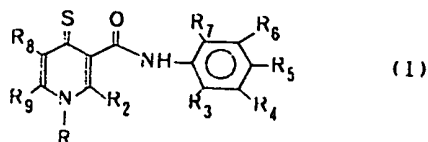
〔式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1～3の整数、 R_1 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、 $C_3 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよい

フェニル基) ; R_2 と R_9 は同一又は異って水素原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基 ; R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基 ;

R_8 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基 ; 又は R_8 と R_9 は一結に $-(CH_2)_m-$ (m は3もしくは4)をそれぞれ意味する。〕で表せる1, 4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボキサミド化合物又はその付加塩。

(以下空白、次頁に続く)

(2)一般式 (I)



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1～3の整数、 R_1 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、 $C_3 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいフェニル基)； R_2 と R_9 は同一又は異って水素原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及

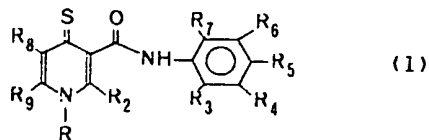
植物成長抑制作用を有する。

(従来技術)

従来、4(1H)-ピリジンチオンに属する化合物は知られている。特開昭-51-51520には、3-フェニル-4(1H)ピリジンチオン誘導体が発芽後処理用除草剤として記載されている。これらの化合物には一般式(I)で示されるような3位にN-アリルカルバモイル基を有した化合物は記載されていない。

(目的と構成)

本発明は下記の式(I)で示される化合物及び付加塩を提供するものである。



[式中、Rは水素原子、任意に置換されてもよいフェニル基又は $-(CH_2)_n-R_1$ (nは1～3の整数、 R_1 は水素原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、メルカプト基、低級アルキルチオ

び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基；

R_8 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は R_8 と R_9 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (mは3もしくは4)をそれぞれ意味する。]で表せる1、4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド化合物又はその付加塩を、少なくとも1つ含有する植物成長抑制剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は1、4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド化合物に属する新規化合物に関するものである。この発明の化合物は、

基、アミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、 $C_3 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、5もしくは6員の異項環基、又はハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいフェニル基)； R_2 と R_9 は同一又は異って水素原子、 $C_1 \sim C_{11}$ のアルキル基、低級アルケニル基、低級アルキニル基、シクロアルキル基、低級アルコキシアルキル基、任意に置換されてもよいフェニル基、核がハロゲン原子、低級アルキル及び低級アルコキシ基の1～2個で置換されてもよいアラルキル基、ハロゲンかアルキル基、5もしくは6員の異項環基； R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は同一もしくは異って、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、低級アルキル基、ハロゲン化低級アルキル基、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基又は低級アルコキシカルボニル基； R_8 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、又は任意に置換されてもよいアラルキル基；又は

R_8 と R_9 は一緒に $-(CH_2)_m-$ (m は3もしくは4) をそれぞれ意味する。]

この発明で、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで用いた用語「低級」とは、 $C_1 \sim C_5$ の炭素原子を含有する基を意味する。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチルのような低級アルキル基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシのような低級アルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニルのような低級アルコキシカルボニル基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオのような低級アルキルチオ基が挙げられる。

また、低級アルケニル基及び低級アルキニル基には、ビニル、アリル、イソプロベニル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル、2-ペンテニル、1, 4-ペンタジエニル、1, 6-ヘプタジエニル、1-ヘキセニル、エチニル、2-プロビニル

これらの基は、メチル又はエチルのようなアルキル基、ハロゲン原子又はフェニル基で置換されてもよい。フェニル基で置換された場合、環内の2つの炭素原子と結合して縮合環を形成してもよい。縮合環を形成した場合の例としては、ベンゾチアゾリル、ベンゾフリル、キナゾリニル、キノキサリニル基などが挙げられる。

本発明の式(I)の化合物が塩基性を示すとき、塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの酸との付加塩、または分子内にカルボキシル基が存在するときに無機塩基との付加塩を形成しうる。このような付加塩もこの発明の範囲に含まれる。

本発明化合物が持つ植物生長調節作用は、水田、畑地、果実園、牧草地、芝生地、森林あるいは非農耕地用の除草剤として有用な性質である。本発明化合物を上記除草剤として使用する場合は、そのまま使用してもよいが、一般には固体担体、液体担体、界面活性剤、その他の製剤用補助剤と混合して、水和剤、粒剤、乳剤等に製剤する。これ

などが含まれる。

シクロアルキル基には、シクロプロピル、シクロペンチル又はシクロヘキシル基などが含まれる。

ハロゲン化アルキル基には、トリフルオロメチル、クロルメチル基などが含まれる。

低級アルコキシアルキル基には、メトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル基などが含まれる。

ハロゲン原子には塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素原子が挙げられる、アラルキル基には、ベンジル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル基などが含まれる。

5もしくは6員の異項環基には、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択されたヘテロ原子を1~3個含有する5もしくは6員に異項環基が含まれている。たとえば、フリル、テトラヒドロフリル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピラゾリルなどの5員環の基；ピリジル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル等の6員環から挙げられる。

らの製剤には、本発明化合物を水和剤では10~80%、粒剤では2~20%、乳剤では10~50%(いずれも重量%を示す。)を含有することが好ましい。製剤に使用される固体担体には、カオリン、ベントナイト、クレイ類、タルク、珪藻土、ジークライト、ゼオライト、パイロフィライト、合成含酸化珪素、酸化カルシウム等の微粉末あるいは粒状物があり、液体担体には、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭素水素類、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ等のアルコール類、アセトン、イロホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、水等がある。

分散、乳化等のために用いられる界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪

酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤がある。

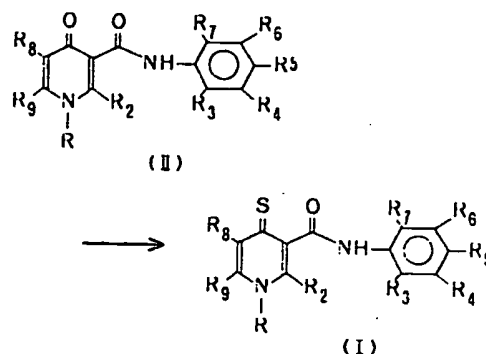
製剤用補助剤には、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリアクリレート類、ポリビニルアルコール、植物ガム類、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)等がある。

また、本発明化合物は、必要に応じて他の殺虫剤ダイ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料あるいは土壌改良剤と混合使用することもできる。

この発明の式(I)の化合物は、次に示す方法で作ることができる。

(以下空白、次頁に続く)

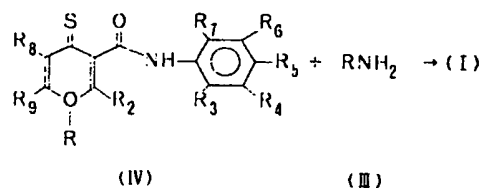
(方法A)



(式(II)中で示されるR、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は式(I)の定義に同じ)一般式(II)で表される化合物を不活性溶媒中で五硫化リン、2,4-ビス[4-メトキシフェニル]-1,3-ジチル-2,4-ジフオスフェタン-2,4-ジスルフィドなどの硫化剤と反応させることにより得ることができる。

(以下空白、次頁に続く)

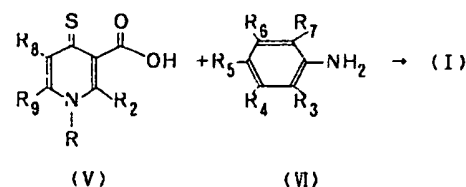
(方法B)



(式(IV)と式(III)中でR、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は式(I)の定義と同一)

この方法は、式(I)に対応する、すなわちN-フェニル-4-チオキソ-4H-ピラン-3-カルボキサミド化合物(V)と式(III)で表せるアンモニア又はアミン又はその塩とを適当な溶媒(たとえば、エタノール、水など)中で室温~60℃位の温度で反応させるものである。使用するアンモニア又はアミンの量は4-ピロン化合物に対して等モル以上、必要な場合には大過剰量を用いられる。アミンが塩として入手される場合には、中和量以上の有機もしくは無機塩基によってアミンを遊離の形で反応に供することが必要である。

(方法C)

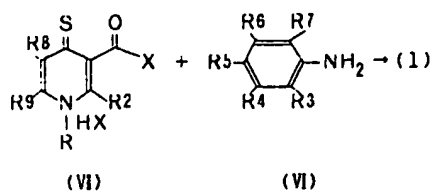


(式(V)と式(VI)中のR、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈及びR₉は式(I)の定義と同一)

この方法は式(I)に対応するカルボン酸すなわち1,4-ジヒドロ-4-チオキソ-3-ピリジンカルボン酸誘導体(VI)とアニリン誘導体(VI)とを脱水縮合剤の存在下で反応させるものである。この方法を実際に行う場合は、例えば特開昭52-57102号に記載の1-置換-2-ハロピリジニウム塩と第三アミンとを脱水縮合剤として用いる方法が有利に利用できる。

(以下空白、次頁に続く)

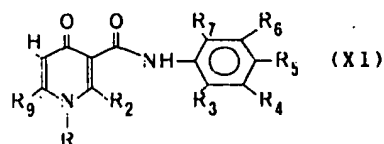
(方法C')



(式 (VI) と式 (VII) 中の R、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 及び R₉ は式 (I) 定義と同一、X はハロゲン原子を意味する。)

この方法は式 (VI) とたとえば塩化チオニルのようなハロゲン化剤より容易に得られる酸ハロゲン化物 (VI) とアニリン誘導体 (VII) を塩基の存在下で反応させるものである。

(方法D)



(式 (XI) 中、R、R₂、R₃、R₄、R₅、
(以下空白、次頁に続く)

この方法は、式 (I) (ただし R₈ はハロゲン原子) で表される化合物をアルカリ金属ハライドで処理することにより、式 (I) 中の R₈ で表されるハロゲン原子の交換反応を行うものである。この方法は、直接導入が困難である式 (I) 中の R₈ がフッ素である化合物の合成に有用である。

次に本発明を実施例によって説明する。

なお実施例を示した化合物のほか、この発明に含まれる興味ある化合物の具体名としては次のものが挙げられる。

5-ブromo-N-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-2-プロピル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

5-ブromo-1-ブチル-N-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

1-(4-クロロフェニルメチル)-1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-N-(2-メチル-

R₆、R₇ 及び R₉ は、式 (I) の定義と同一) で表される 1, 4-ジヒドロ-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド誘導体を、ハロゲン化剤と反応させて式 (I) (但し R₈ はハロゲン原子) の化合物を製造することが可能である。特に簡便なのは、N-クロロコハク酸イミドあるいは N-ブromoコハク酸イミドのようなハロゲン化剤を用い、ジクロロメタン、クロロホルム、四酸化炭素、トリクロルエチレン、テトラクロロメタン等の塩素化炭素水素のような溶媒中で、ラジカル開始剤の共存下あるいは非共存下で反応を行うものである。また式 (IX) で表される化合物を前述した塩素化炭化水素に溶解し、塩素あるいは臭素を適当な方法で反応混合物中へガス状で吹き込むか、液状で滴下するかして反応を行うこともできる。

前述したような式 (IX) の化合物をハロゲン化する方法は、ただし、アミド臭素上のフェニル基に、付加的にハロゲン原子が導入される場合が認められる。

(方法E)

フェニル)-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

1, 4-ジヒドロ-6-メチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-6-プロピル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

2, 6-ジエチル-1, 4-ジヒドロ-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-N, 1-ジフェニル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

5-クロロ-N-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

5-ブromo-N-(4-ブromo-2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミド。

実施例 1.

2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-

N, 1-ジフェニル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

原料として2-ブチル-1, 4-ジヒドロ-6-メチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド、1.1g (2.96mmol) を使用しローソン (Lawesson) 試薬0.6g (1.6mmol) トルエン20mlの混合物を2時間還流した。トルエンを減圧留去し、得られた結晶性残渣をエタノールと酢酸エチルの混合液から再結晶して題記化合物を0.83g得た。

融点: 161-164℃

実施例2.

1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

1, 4-ジヒドロ-2, 6-ジメチル-N-フェニル-1-フェニルメチル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミドを0.5gを原料として実施例1と同様にし題記化合物を0.38gを得

た

実施例3.

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-2-プロピル-4-チオキソ-3-ビリジンカルボキサミドの合成。

実施例1に於いて原料としてN-(2, 6-ジエチルフェニル)-1, 4-ジヒドロ-1, 6-ジメチル-2-プロピル-4-オキソ-3-ビリジンカルボキサミド0.57gを使用して題記化合物0.19gを得た。

次に掲げる表1及び表2は本発明に係る化合物の物性等をまとめたものである。なお、表2中の“性能評価”とは、次のとおりである。

タルク(50重量部)、ベントナイト(25重量部)、ソルボール-9047(東邦化学製、2重量部)、ソルボール-5039(同前、3重量部)を混合したキャリアーを調整した。テスト化合物50重量部と前記キャリアー200重量部とを混合し、20%水和剤を作った。この水和剤を純水に分散させ所定濃度の水和剤分散液を得た。

別にイネ、タイヌビエ、二十日ダイコン種子を催芽させたシャーレを用意し、上記水和剤分散液を添加し、25℃の照明付き定温庫で7日間育苗して成長程度を観察した。

結果の表示法は、1=無影響、2=25%成長抑制、3=50%成長抑制、4=75%成長抑制、5=完全枯死とする。

表1

実施例	R	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	融点(℃)	分子式	製造
1	フェニル メチル	p-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	CH ₃	161-164	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	A
2	フェニル メチル	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH ₃	156.5-157.5	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	A
3	メチル	p-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	202-205	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	A

表2

実施例	IR		N M R		性 能 評 価		
	ν (cm ⁻¹)	測定法	化学シフト δ 値	溶媒	(ppm)	イネ	種 物 種
1	1600 1670	KBr	0.75(t, 3H), 1.00-1.90(m, 4H) 2.15(s, 3H), 2.67(t, 2H) 5.17(s, 2H), 5.77-7.70(m, 1H) 8.80(br, 1H)	CDCl ₃	20 100	4 4	4 4 1 1
2	1605 1657	"	2.27(s, 6H), 5.38(s, 2H) 6.90-7.75(m, 1H), 10.16(br, 1H)	DMSO-d ₆	20 100	1 1	2 2 1 1
3	1605 1665	"			20 100	2 5	3 5 2 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)